

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000169641
PUBLICATION DATE : 20-06-00

APPLICATION DATE : 09-12-98
APPLICATION NUMBER : 10350576

APPLICANT : JSR CORP;

INVENTOR : GOTOU HIDEKATSU;

INT.CL. : C08L 23/08 C08K 3/04 C08K 7/06 C08L 23/16

TITLE : RUBBER COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber composition suppressing the elevation of its viscosity even an blending a large amount of carbon black, and capable of producing an electromagnetic wave shielding material and an electric conductive rubber part in a good processing property.

SOLUTION: This rubber composition contains (a) 100 pts.wt. ethylene- α -olefin-based copolymer rubber, (b) 50-175 pts.wt. carbon black having 10-50 m²/g specific surface area and 100-150 ml/100 g DBP oil absorbing amount and (c) 1-50 pts.wt. carbon fiber.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-169641
(P2000-169641A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
	7/06		
C 0 8 L 23/16		C 0 8 L 23/16	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-350576

(22) 出願日 平成10年12月9日 (1998.12.9)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 藤巻 要

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 小林 伸敏

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 後藤 秀且

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB051 BB151 BB161 DA017
DA036 FA047 GQ00

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 カーボンブラックを多量に配合しても、粘度の上昇が抑制され、加工性良く電磁波シールド材や導電ゴム部品を製造することができるゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) エチレン- α -オレフィン系共重合ゴム100重量部、(b) 比表面積10~50m²/g、DBP吸油量100~150ml/100gのカーボンブラック50~175重量部、および(c) 炭素繊維1~50重量部を含有するゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) エチレン- α -オレフィン系共重合ゴム100重量部、(b) 比表面積 $10\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $100\sim 150\text{ml}/100\text{g}$ のカーボンブラック50 \sim 175重量部、および(c) 炭素繊維1 \sim 50重量部を含有することを特徴とするゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-オレフィン系共重合ゴム、特定のカーボンブラック、および炭素繊維を主成分とし、電磁波シールド材や導電ゴム部品の製造に好適に用いられるゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からポリマーに導電性付与材を含有させ、導電材、電磁波シールド材を製造する方法は知られている。導電性付与材として、金属粉、金属繊維、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、導電処理された様々な粉体等が挙げられる。なかでも、加工性、経済性、経時安定性の高さなどからカーボンブラックが多用されている。このような導電性を付与させるカーボンブラックとしてアセチレンブラック、ケッチェンブラックが主に用いられている。しかしながら、これらのカーボンブラックを配合した系では高い導電性を得ようと多量に配合すると粘度が高くなり、加工性が著しく低下する問題がある。また、より高い導電性を得ようとしてもカーボンブラックの配合量に物理的上限があり、得られる体積抵抗率に限界がある等の問題がある。また、金属フレーク、金属ファイバー等の金属類を多量に添加すると、加工段階でこれらが粉化したり、細切れが発生したりする他、成形加工機のスクリュウ、バレルが消耗するなどの問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、カーボンブラックを多量に配合しても、粘度の上昇が抑制され、加工性良く電磁波シールド材や導電ゴム部品の製造することができるゴム組成物を提供することにある。

【0004】本発明によれば下記ゴム組成物が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

(1) (a) エチレン- α -オレフィン系共重合ゴム100重量部、(b) 比表面積 $25\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $100\sim 150\text{ml}/100\text{g}$ の導電性カーボンブラック50 \sim 175重量部、および(c) 炭素繊維1 \sim 50重量部を含有することを特徴とするゴム組成物。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(a) エチレン- α -オレフィン系共重合ゴムとして

(a) エチレン- α -オレフィン系共重合ゴムは、

非共役ジエンとの共重合ゴムが挙げられる。上記 α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどを挙げることができる。また、非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、メチレンノルボルネン、メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどを挙げることができる。

(a) エチレン- α -オレフィン系共重合ゴムの中でも、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-1-ブテン共重合ゴム、エチレン-1-オクテン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-5-エチリデンノルボルネン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合ゴム、エチレン-1-ブテン-5-エチリデンノルボルネン共重合ゴム、エチレン-1-ブテン-ジシクロペンタジエン共重合ゴムなど好ましい。特に、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-1-ブテン-ジエン共重合ゴムが好ましい。

【0006】(a) エチレン- α -オレフィン系共重合ゴムは、エチレン含有量が10 \sim 90重量%、特には20 \sim 70重量%、ヨウ素価が0 \sim 40、特には0 \sim 30のものが好ましい。また、ムーニー粘度(MLV1+4, 100 $^{\circ}\text{C}$)が5 \sim 400、特には5 \sim 200のものが好ましい。(a) エチレン- α -オレフィン系共重合ゴムは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0007】(b) 成分であるカーボンブラックは、BET法により窒素吸着量から算出された比表面積が10 \sim 50 m^2/g 、好ましくは25 \sim 40 m^2/g 、DBP(ジブチルフタレート)吸油量が100 \sim 150 $\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは120 \sim 145 $\text{ml}/100\text{g}$ の導電性カーボンブラックである。また、カーボンブラックの平均粒径は、好ましくは40 \sim 65 μm 、より好ましくは40 \sim 60 μm である。このような導電性カーボンブラックを用いることにより、加工性に優れたゴム組成物を得ることができる。上記物性を充足する導電性カーボンブラックは市販されており、例えば三菱化学(株)製のダイヤブラック#3030Bなどを使用することができる。

【0008】(c) 成分である炭素繊維は、特に制限されないが、PAN法やビッチ法で製造されたものが好ましく使用される。また、炭素繊維の断面の形状は特に制限はなく、円相当径で1 \sim 10 μm 、特には4 \sim 8 μm のものが好ましい。また、炭素繊維の長さは、0.1 \sim 20mm、特には0.5 \sim 10mmが好ましい。本発明のゴム組成物に上記(b)カーボンブラック成分と上記(c)炭素繊維成分とを併用することにより、(c)カーボンブラックを多量に配合しても、混練の際、組成物の粘度上昇が低く抑えられて、加工性に優れた組成物が

【0009】上記(b)カーボンブラック成分は、

(a)エチレン- α -オレフィン系共重合ゴム100重量部当たり、50~175重量部、好ましくは75~175重量部配合される。また、上記(c)炭素繊維成分は、(a)エチレン- α -オレフィン系共重合ゴム100重量部当たり、1~50重量部、好ましくは5~50重量部配合される。(b)成分および(c)成分の配合量が上記範囲であることにより、本発明のゴム組成物から高導電性の加硫物が成形性良好に製造することができる。

【0010】本発明のゴム組成物には、(a)エチレン- α -オレフィン系共重合ゴム以外のゴム成分、例えばスチレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴムなどのゴム成分を、本発明の目的の達成を損なわない範囲で、配合することができる。また、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂なども同様に配合することができる。しかしながら、本発明のゴム組成物に含有される全ポリマー成分の50%以上、特に60%以上を(a)エチレン- α -オレフィン系共重合ゴムが占めることが好ましい。また、(a)エチレン- α -オレフィン系共重合ゴムとその他のゴムや熱可塑性エラストマーなどのポリマーとの混合物であっても、予めポリマー製造段階で、共重合や重合溶液の混合などのブレンドにより得られ、かつエチレン- α -オレフィン系共重合ゴムがポリマー全体の50重量%以上、好ましくは60重量%以上を占めているものであれば、本発明の(a)エチレン- α -オレフィン系共重合ゴムを含有するポリマーとして好ましく配合することができる。

【0011】本発明のゴム組成物には、(b)カーボンブラックと(c)炭素繊維と共に、その他の充填剤、例えばシリカ、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの充填剤を必要に応じて配合することができる。この場合、その配合量は、本発明のゴム成分の合計量100重量部に対して、0~ 重量部であることが好ましい。

【0012】加硫は、(a)エチレン- α -オレフィン系共重合ゴムがジエン成分を含まない場合は、有機過酸化物が用いられ、(a)エチレン- α -オレフィン系共重合ゴムがジエン成分を含む場合は、有機加硫促進剤と硫黄を用いて行われる。これらの加硫のための加硫剤などの配合量は、得ようとする特性や加硫作業条件により異なるが、有機過酸化物の場合、(a)エチレン- α -オレフィン系共重合ゴム100重量部当たり、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部であり、有機加硫促進剤の場合、総量で0.1~15重量部、好ましくは0.1~10重量部であり、硫黄の場合、0.1~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。な

支えなく、また、チウラム系促進剤やジモルフォリンなどを主剤とする加硫方法や無硫黄加硫方法を用いてもよい。また、その他のゴムとブレンド使用される場合は、適宜これら架橋剤、加硫剤などの種類、配合量を調整して加硫することができる。

【0013】本発明のゴム組成物は、(a)、(b)および(c)成分、その他必要に応じて配合される添加剤などをバンバリーミキサーなどの混練機を使用して70~180℃の温度で混練し、得られた混合物を冷却後、さらに過酸化物などの架橋剤、硫黄などの加硫剤および加硫促進剤などをバンバリーミキサーやミキシングロールを用いて配合して調製され、所定の形状に成形後、140~180℃の温度で加硫して、任意形状の加硫ゴム、即ちゴム製品が製造される。また、本発明のゴム組成物は、射出成形した後、金型内で加熱、加硫してゴム製品とすることができる。

【0014】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の文中における「部」は全て「重量部」を示すものとする。実施例および比較例中の各種評価は、次のようにして行った。

(1) ムーニー粘度(ML1+4,100℃)

JIS K 6300に準じ、Lローター、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃で測定した。

(2) カーボンブラックの平均粒子径
透過型電子顕微鏡を用いて測定した。

(3) カーボンブラックの窒素吸着比表面積
ASTM D3037に準じて測定した。

(4) カーボンブラックのDBP吸油量
JIS K 6221に準じて測定した。

【0015】(5) 加工性

(i) バンバリーミキサーのトルクの上昇を監視し、下記の如くに評価した。

○：混練中、トルクの上昇が認められない。

×：混練中、トルクの上昇が認められる。

(ii) ロールからシート状にした未加硫のサンプルの外観を評価した。

○：表面が滑らかである。

×：表面が荒れている。

(6) 物性試験(引張試験)

JIS K 6301に従い測定した。

【0016】(7) 電磁波シールド性

電界波100MHzの電磁波シールド性を測定した。テスターは(株)アドバンテスト製「EMC測定器R3361D」を用いた。

(8) 体積抵抗(電気抵抗)

定電流印加法による電圧値測定からの抵抗値を計算する方法で行った。テスターとしては(株)アドバンテスト

【0017】実施例および比較例の配合配合処方に用いた各成分は、以下の通りである。

(a) 成分

(a-1) : エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合ゴム (JSR (株) 製、商品名: JSR EP21、エチレン含量60.4重量%、ムーニー粘度38、ヨウ素価19)

(b) 成分

下記表1に示すカーボンブラックを用いた。カーボンブラック (b-1) は、三菱化学 (株) 製 (商品名: ダイ

ヤブラック#3030B)、カーボンブラック (b-2) は、東海カーボン (株) 製 (商品名: トーカブラック#5500)、カーボンブラック (b-3) はケッチェン・ブラック・インターナショナル (株) 製 (商品名: ケッチェンブラックEC600JD) を用いた。これらのカーボンブラックの特性値を下記表1にまとめて示す。

【0018】

【表1】

	カーボンブラックの種類		
	(b-1)	(b-2)	(b-3)
		比較	比較
粒子径 (nm)	55	25	30
窒素吸着比表面積 (m ² /g)	29	225	1270
DBP吸油量 (ml/100g)	130	155	770
pH	8.1	6.0	9.0

【0019】(c) 成分

(c-1) : 東邦レーヨン (株) 製 炭素繊維、商品名: ベスファイトHTA-C6-SRS

【0020】また、各実施例および比較例において、上記(a)、(b)および(c)成分以外の成分として、下記成分を下記量配合した。配合量は、上記(a-1)成分の配合量を100重量部としての値(重量部)である。

パラフィン系オイル (注1)	80
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
加硫促進剤TS (注2)	1.5
加硫促進剤M (注3)	0.5
粉末硫黄	1.5

(注1) 富士興産 (株) 製 フッコールプロセスP-400

(注2) テトラメチルチウラムモノスルフィド

(注3) メルカプトベンゾチアゾール

【0021】(実施例1~4) 下記表2に示した処方に従って(a)成分を80℃の1.6Lバンバリーミキサーで1分間素練りを行った後、(b)成分、(c)成分、上記パラフィン系オイル、亜鉛華およびステアリン酸を配合し2分間混練りを行った。取り出したコンパウンドを10インチ二本ロールでシート状にした。ムーニー粘度の測定は、このシート状コンパウンドを室温で丸1日放置した後、行った。1日放置前の上記シート状コンパウンドに6インチ二本ロールで加硫促進剤および粉末硫黄を配合し、切り返しなどの均一分散操作を充分に行った後、シート状にした。次に、このシート状コンパ

2mm厚の金型で160℃、30分の条件でプレス加硫し、取り出した後、すぐ水冷した。冷却したゴムシートの水分を取り、標準状態に24時間放置した後、引張試験、電磁波シールド性、体積抵抗の試験を行った。また、上記加硫促進剤および粉末硫黄が配合されたコンパウンドについて、射出成形、加硫を行い、得られた加硫物の外観を観察した。その結果を表2に示した。表2に示された結果から、実施例で調製されたゴム組成物は、粘度が低く、加工性に優れ、その加硫シートの電気抵抗が低く、電磁波シールド性に優れたものであることが明らかである。

【0022】(比較例1~3) 表3に示した処方で、実施例と同様にして評価を行った。結果を表3に示した。表3に示された結果から、本発明で特定された比表面積の条件を充足しないカーボンブラック、即ち比表面積の大きいカーボンブラック (b-2)、(b-3) を用い、炭素繊維を用いない場合、調製されたゴム組成物は、粘度が高く、加工性に劣ることが明らかである。

【0023】(比較例4~6) 表3に示した処方で、実施例と同様にして評価を行った。表3に示された比較例4、5の結果から、本発明で特定された比表面積の条件を充足するカーボンブラック (b-1) を用いても、炭素繊維を配合しない場合、調製されたゴム組成物は粘度が低く、加工性に優れているが、体積抵抗が大きく、電磁波シールド性に劣ることが明らかである。比較例6は、本発明で特定された比表面積の条件を充足しない比表面積の大きいカーボンブラック (b-2) を配合し、炭素繊維を配合した例であるが、調製されたゴム組成物の体積抵抗、電磁シールド性が良好であるが、粘度が高

【0024】

【表2】

	実 施 例			
	1	2	3	4
配合 (部)				
(a) 成分				
(a-1)	100	100	100	100
(b) 成分				
(b-1)	125	150	150	105
(b-2)				
(b-3)				
(c) 成分				
(c-1)	20	20	40	45
物性				
ML1+4(100℃)	29.5	46.2	46.3	18.8
加工性 トルクの上昇	○	○	○	○
射出成形品外観	○	○	○	○
TB(MPa)	10	9.5	6.8	6.1
EB(%)	300	200	170	310
電気抵抗(log ρ V)	2.4	2.1	1.8	2.1
電磁波シールド性(dB)	39	46	49	41

【0025】

【表3】

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
配合 (部)						
(a) 成分						
(a-1)	100	100	100	100	100	100
(b) 成分						
(b-1)				125	150	
(b-2)		125	150			125
(b-3)	30					
(c) 成分						
(c-1)						20
物性						
ML1+4(100℃)	6.5	60	102	26.6	42.5	62
加工性 トルクの上昇	×	×	×	○	○	×
射出成形品外観	×	×	×	○	○	×
TB(MPa)	11.1	8.2	7.7	10.8	10	7.7
EB(%)	550	360	150	320	190	340
電気抵抗(log ρ V)	3.6	2.7	2.7	3.3	3.0	2.1
電磁波シールド性(dB)	41	35	38	37	30	38

【0026】

【発明の効果】本発明のゴム組成物は、カーボンブラックを多量に配合しても、粘度の上昇が抑制され、加工性良く、導電性および電磁波シールド性に優れた加硫物が

得られる。従って、本発明のゴム組成物は、電子部品、自動車部品、建材などの用途において、電磁波シールド材、導電ゴム部材を製造するのに好適に使用される。